

Zur Kenntnis der Chrom(II)-salze

und des Chrom(II)-oxyds

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

zu

München

vorgelegt

von

Günther I l l m a n n

aus

Breslau

November 1957



Berichterstatter: 1. Prof. Dr.-Ing. H. L u x

2. Prof. Dr.-Ing. E. W i b e r g

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.57

Z u s a m m e n f a s s u n g .

Die Frage nach der Existenz des bisher unbekannten Chrom(II)-oxyds bildete den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit. Unter den zur Darstellung dieses Oxyds in Betracht kommenden Wegen wurde vor allem die thermische Zersetzung geeigneter Chromverbindungen studiert. Beim Versuch, die erforderlichen Ausgangsstoffe zu gewinnen, stellte sich jedoch heraus, daß die bisher angewandten Darstellungsverfahren unreine Produkte lieferten oder nur in beschränktem Umfang zu verwenden waren. Der Grund für die lückenhafte Bearbeitung dieses Gebiets ist vor allem in der überaus leichten Oxydierbarkeit der Chrom(II)-verbindungen zu suchen, die nicht nur bei Zutritt von Sauerstoff zu beobachten ist, sondern auch mit der Neigung des Chrom(II)-ions zusammenhängt, in wässriger Lösung unter Wasserstoffentwicklung in Chrom(III)-verbindungen überzugehen.

Zunächst wurden die bisher bekannten Darstellungsmethoden für Chrom(II)-verbindungen einer gründlichen Überprüfung unterzogen. Bei der chemischen Reduktion von Chrom(III)-salzen mit Zink gelangt man zu Produkten, die wegen der nahezu gleichen Ionenradien von Cr^{2+} und Zn^{2+} sehr stark mit Zink verunreinigt sind. So erhält man bei der Darstellung von Chrom(II)-oxalat nach Moissan Produkte, die zu 33-88% aus der entsprechenden Zinkverbindung bestehen. Die elektrolytische Reduktion von Chrom(III)-salzen nach Traube und Goodson vermag auch bei Anwendung langer Reduktionszeiten keine genügend konzentrierten Chrom(II)-lösungen zu liefern. Die auf elektrolytischem Wege erhaltenen Chrom(II)-chlorid- oder Chrom(II)-sulfat-lösungen ergeben nach dem Moissan'schen Verfahren keine Fällung von Chrom(II)-oxalat. Ebensowenig gelingt die Darstellung aus Chrom(II)-acetat. Die Möglichkeit, reine Chrom(II)-verbindungen in kurzer Zeit und beliebiger Menge herzustellen, war somit nach keinem der bisher bekanten Verfahren gegeben.

Als Ergebnis zahlreicher eingehender Versuche war schon vor Jahrzehnten von zahlreichen Forschern übereinstimmend festgestellt worden, daß man durch Auflösung von metallischem Chrom in Säuren auch bei völligem Ausschluß von Sauerstoff nicht zu reinen Chrom(II)-lösungen gelangen kann, da hierbei stets ein erheblicher Teil des zweiwertigen Chroms unter Wasserstoffentwicklung in dreiwertiges übergeht.

Im Gegensatz zu diesen vermeintlich endgültigen Feststellungen gelang es bei eigenen Versuchen jedoch durch Auflösung von reinstem Elektrolytchrom (über 99,99% Chromgehalt) in den verschiedensten Säuren reine Chrom(II)-lösungen zu erhalten. So tritt zum Beispiel bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Chrom vollständige Auflösung des Metalls unter Bildung des Chrom(II)-salzes ein, ganz unabhängig davon, ob die Auflösung in der Kälte oder bei Siedehitze erfolgt. Auch das Lösen von reinstem Elektrolytchrom in Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Essigsäure und selbst in Perchlorsäure unter Luftabschluß führt zu Chrom(II)-lösungen, die praktisch frei von dreiwertigem Chrom sind. Infolge ihrer Reinheit zeichnen sich diese Stoffe durch eine für Chrom(II)-salze ganz ungewöhnliche Stabilität aus. Die festen, reinen Chrom(II)-salze kristallisieren zum Teil unmittelbar beim Abkühlen der Chrom(II)-lösungen aus und sind somit bequem zugänglich geworden. Die blauen Kristalle des in Wasser leicht löslichen Sulfats $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sind isomorph mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und in trockenem Zustand überraschenderweise vollkommen luftbeständig. Es ist somit erstmals möglich, Chrom(II)-sulfat-5-Hydrat als Handelsprodukt herzustellen, was bei den mannigfachen Anwendungsmöglichkeiten des Stoffes (z.B. für Chromometrie, Gasanalyse, als Reduktionsmittel, als Sauerstoffabsorbens) von praktischer Bedeutung sein dürfte. Die Darstellung verschiedener bisher nicht bekannter Salze und Hydrate wie des grünen Oxalats $\text{CrC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, eines blauen Perchlorat-Hydrats, eines Chrom(II)-bromids $\text{CrBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, eines Chrom(II)-jodids $\text{CrJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sowie eines Chrom(II)-chlorids $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aus wässriger Lösung wird weiterhin beschrieben. Beim Chrom(II)-bromid und -jodid treten, ebenso

wie beim Chrom(II)-chlorid neben den blauen Komplexen auch grüne auf.

Wie nach gründlicher Untersuchung festgestellt werden konnte, besteht das aus Chromamalgaam erhältliche schwarze Pulver, das nach Angaben der älteren Literatur und auch in neueren Lehrbüchern als Chrom(II)-oxyd angesprochen wird, im wesentlichen aus einem Chromamalgaam von undefinierter Zusammensetzung.

Die weiteren Versuche galten der Frage, ob es möglich ist, durch thermische Zersetzung geeigneter, reiner Chrom(II)-verbindungen ein zweiwertiges Oxyd des Chroms darzustellen. Bei der thermischen Zersetzung von Chrom(II)-oxalat bildete sich jedoch stets mehr CO als CO_2 . Die Oxydationsstufe des Chroms im Rückstand lag zwischen 2 und 3 und entsprach der Zusammensetzung $\text{CrO}_{1,31-1,54}$. Auch bei der Zersetzung von Chrom(II)-formiat und Chrom(II)-ammoniumcarbonat entstanden stets höher oxydierte Chrom-Sauerstoff-Verbindungen. Die vorsichtige Entwässerung von Chrom(II)-hydroxyd bei Temperaturen unterhalb 80°C führte zu einem rötlichbraunen, pyrophoren Produkt der Zusammensetzung $\text{CrO}_{1,08} \cdot 0,49 \text{ H}_2\text{O}$; bei weiterer Erhöhung der Temperatur wurde unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung noch mehr Wasser abgegeben. Durch rasche Zersetzung von Chrom hexacarbonyl bei 510°C wurde ein schwarzes Produkt der Zusammensetzung $\text{CrO}_{0,86}$ erhalten, dessen Pulverdiagramm von jenem des Chrom(III)-oxyds oder Chroms vollständig verschieden war und sowohl in der Lage der Linien als auch in den Intensitätsverhältnissen große Ähnlichkeit mit dem Pulverdiagramm des Mangan(II)-oxyds aufwies. Das Gitter ließ sich kubisch indizieren, wobei sich als Gitterkonstante ein Wert von $4,11 \text{ \AA}$ ergab, wie er für CrO erwartet werden dürfte.

Die Umsetzung von Chrom(II)-verbindungen mit Wasserstoffperoxyd führte zu dunkelbraunen, im durchfallenden Licht rotviolett erscheinenden sirupösen Flüssigkeiten, die sich über eine Stunde hielten und möglicherweise Chrom(IV)-ionen enthalten.

Im praktischen Teil der Arbeit werden Arbeitsmethodik und Versuchseinzelheiten anhand von Zeichnungen, Tabellen und rech-

nerischen Auswertungen dargelegt. An die genaue Beschreibung der Apparaturen zur Herstellung von Chrom(II)-verbindungen und der Hochvakuumapparatur zur thermischen Zersetzung schließen sich die Befunde der analytischen und röntgenographischen Untersuchungen an. Die Darstellung reiner Chrom(II)-lösungen und reiner Chrom(II)-salze wird unter Angabe der physikalischen und chemischen Eigenschaften beschrieben.

Im letzten Kapitel der Arbeit sind ausführlich die Ergebnisse von 11 quantitativ unter verschiedenen Bedingungen durchgeführten thermischen Zersetzungen von Chrom(II)-hydroxyd, Chrom(II)-oxalat, Chrom(II)-formiat, Chrom(II)-ammoniumcarbonat und Chromhexacarbonyl zusammen mit den Röntgenaufnahmen der Zersetzungsprodukte wiedergegeben.

L e b e n s l a u f

Ich wurde am 28. 6. 1925 in Breslau als Sohn des Angestellten Erich Illmann und seiner Ehefrau Helene geboren. Nach vierjähriger Volksschulzeit besuchte ich das Elisabeth-Gymnasium in Breslau und legte dort im März 1943 die Reifeprüfung ab. Anschließend wurde ich zum Arbeitsdienst und im August 1943 zum Militärdienst eingezogen.

Im Oktober 1947 kehrte ich aus französischer Kriegsgefangenschaft zu meinen inzwischen nach Augsburg gezogenen Eltern zurück. Nach Ableistung des geforderten 1/2-jährigen Aufbaudienstes begann ich im Winter-Semester 1948/49 an der Universität München mit dem Studium der Chemie. Im Mai 1952 unterzog ich mich dort der Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Dezember 1954 der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung. Anschließend beschäftigte ich mich am Anorganisch-chemischen Institut der Universität München mit der Durchführung der Diplom-Arbeit und seit Februar 1956 mit meiner Doktor-Arbeit.

